

6

## TÍTULO DE PATENTE NO. 199899

<b>Titular(es):</b>	PPG INDUSTRIES OHIO, INC.	
<b>Domicilio(s):</b>	3800 West 143 rd. Street, 44111, Cleveland, OH, E.U.A.	
<b>Denominación:</b>	TRATAMIENTO SUPERFICIAL REPELENTE AL AGUA CON ACTIVACION ACIDA	
<b>Clasificación:</b>	Int.Cl.6: B05D3/10; C03C17/30	
<b>Inventor(es):</b>	GEORGE B. GOODWIN	

**SOLICITUD**

**RECEBIDO**  
18 ABR. 2002  
NEREO GUTIERREZ JUAREZ  
FOLIO IFE 25371079

<b>Número:</b>	<b>Fecha de presentación:</b>	<b>Hora:</b>
PA/a/1997/004190	6 de junio de 1997	12:37

**PRIORIDAD**

<b>País:</b>	<b>Fecha:</b>	<b>Número:</b>
US	7 de junio de 1996	660,352

ESTA PATENTE CONCEDE A SU TITULAR EL DERECHO EXCLUSIVO DE EXPLOTACIÓN DEL INVENTO RECLAMADO EN EL CAPÍTULO REIVINDICATORIO Y TIENE UNA VIGENCIA DE VEINTE AÑOS IMPROPRORROGABLES CONTADOS A PARTIR DE LA FECHA DE PRESENTACIÓN DE LA SOLICITUD.

<b>Fecha de expedición:</b> 29 de noviembre de 2000
<b>LA DIRECTORA DIVISIONAL DE PATENTES</b>
<b>DRA. DEBORAH HAZARD SALNER</b>



TRATAMIENTO SUPERFICIAL REPELENTE AL AGUA CON  
ACTIVACIÓN ÁCIDA

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUD RELACIONADA

5                   Esta solicitud es una continuación en parte de  
la Solicitud EE.UU. N° de Serie 08/461.464, presentada el 5  
de Junio de 1995, que es una continuación en parte de la  
Solicitud EE.UU. N° de Serie 08/363.803, presentada el 27  
de Diciembre de 1994, ahora Patente EE.UU. N° 5.523.161,  
10               que es una continuación en parte de la Solicitud EE.UU. N°  
de Serie 08/220.353, presentada el 30 de Marzo de 1994,  
ahora abandonada, que es una continuación en parte de la  
Solicitud EE.UU. N° de Serie 07/589.235, presentada el 28  
de Septiembre de 1990, ahora Patente EE.UU. N° 5.308.705,  
15               que es una continuación en parte de la Solicitud EE.UU. N°  
de Serie 07/503.587, presentada el 3 de Abril de 1990,  
ahora Patente EE.UU. N° 4.983.459.

ANTECEDENTES

Campo de la Invención

20               La presente invención se relaciona, en general,  
con la técnica de producción de una película repelente al  
agua sobre diversos sustratos y, más concretamente, con el  
perfeccionamiento de la duración de películas repelentes al  
agua activando el sustrato con una solución ácida antes de  
25               aplicar la película.

Técnica relevante

                  La Patente EE.UU. N° 4.997.684 de Franz y col.  
describe un método para obtener una superficie no humectan-  
te duradera sobre vidrio haciendo contactar al vidrio con  
un perfluoroalquilalquilsilano y un compuesto olefinico  
30               fluorado y calentando el vidrio para producir una superfi-  
cie no humectante duradera.

                  La Patente EE.UU. N° 5.328.768 de Goodwin

describe una técnica para producir una superficie no humectante duradera sobre un sustrato de vidrio, donde la superficie del sustrato es tratada con una capa cebadora de sílice y un perfluoroalquilalquilsilano sobre la capa  
5 cebadora. La capa cebadora de sílice mejora la durabilidad de la repelencia al agua de la superficie. El sustrato de vidrio es limpiado con agua y una solución 50/50 en volumen de isopropanol/agua antes de la aplicación del cebador.

La Patente EE.UU. N° 5.523.162 de Franz y col.  
10 describe un método para producir una superficie no humectante duradera sobre un sustrato plástico, que incluye el tratamiento del sustrato plástico con una capa cebadora de sílice y un perfluoroalquilalquilsilano. El sustrato plástico fue limpiado con hexano y luego con metanol antes  
15 de la aplicación del cebador.

Mientras que las anteriores patentes EE.UU. y solicitud EE.UU. pendiente describen películas duraderas repelentes al agua, los expertos en la técnica pueden apreciar que es ventajoso y deseable hacer disponible una  
20 tecnología adicional para mejorar la durabilidad de la superficie repelente al agua.

#### COMPENDIO DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona con un método para mejorar la durabilidad de películas repelentes al agua. La película repelente al agua utilizada en la  
25 práctica de la invención es preferiblemente una composición repelente al agua aplicada sobre el sustrato, que forma la película repelente al agua. En la práctica de la invención, la durabilidad de la repelencia al agua de la película es  
30 mejorada por activación del sustrato con una solución ácida antes de aplicar la composición repelente al agua al sustrato.

El ácido de la solución ácida es preferiblemente ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o un ácido orgánico, tal como ácido tartárico. Otros ácidos aquí descritos pueden ser también utilizados en la práctica de la invención.

Aunque no limita la invención, el sustrato incluye vidrio, metal, plástico, esmaltes y cerámica. El sustrato puede ser revestido o no revestido; por ejemplo, el sustrato puede ser revestido con uno o más películas de óxido inorgánico.

#### DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona con un método de perfeccionamiento de la durabilidad de una película repelente al agua; la película repelente al agua es obtenida mediante la aplicación de una composición repelente al agua sobre un sustrato para formar la película repelente al agua sobre el sustrato. La durabilidad de la película repelente al agua es mejorada activando el sustrato con una solución ácida antes de aplicar la composición repelente al agua. A menos que se indique de otro modo o que de otro modo quede claro por el contexto de la exposición, hay que entender que, mientras que las exposiciones precedentes y siguientes describen la composición repelente al agua y la solución ácida como aplicadas al sustrato en sí mismo, es primariamente la superficie del sustrato la que resulta afectada por la presente invención. Además, a menos que se indique de otro modo o que de otro modo quede claro por el contexto de la exposición, el término composición repelente al agua tal como se utiliza aquí incluye: composiciones repelentes al agua aplicadas sobre el sustrato directamente, como se describe en la patente EE.UU. N° 4.983.459; composiciones

repelentes al agua que tienen un cebador integral, como se describe en la Patente EE.UU. N° 5.523.161; composiciones repelentes al agua que tienen un compuesto olefínico fluorado, como se describe en la Patente EE.UU. N° 5.308.705; o composiciones repelentes al agua aplicadas sobre una capa cebadora discreta aplicada al sustrato, como se describe en la Patente EE.UU. N° 5.328.768.

I. El sustrato:

La presente invención no se limita a ninguna superficie de sustrato en particular y puede incluir sustratos de vidrio no revestido, metal, plástico, esmalte o cerámica. Además, el método de la presente invención puede ser practicado sobre películas de revestimiento o la película más externa de una pila de películas de revestimiento, incluyendo películas de revestimiento de óxido inorgánico sobre sustratos de vidrio, metal, plástico, esmalte y cerámica. Por ejemplo, los revestimientos de óxido inorgánico para vidrio incluyen, pero sin limitación a éstos, óxido de antimonio-estaño, óxido de estaño impuro u óxidos de metales de transición.

El método de la presente invención es también aplicable a sustratos de plástico con un revestimiento duro basado en polisiloxano. Estos revestimientos del tipo sol-gel de polisiloxano contienen, en general, siloxanos y óxidos inorgánicos que funcionan como sustrato adecuado para la deposición de un revestimiento hidrofóbico, cuya durabilidad es aumentada mediante el uso de un cebador.

Los sustratos metálicos incluyen acero galvanizado, acero inoxidable y aluminio. Cuando el sustrato puede ser térmica o químicamente tratado, por ejemplo para aumentar sus propiedades estructurales, el vidrio puede ser recocido o atemperado por medios químicos

o térmicos.

En la siguiente exposición, se puede hacer referencia a sustrato y superficie de sustrato, donde se hace referencia a sustrato a menos que se indique de otro modo, la referencia al sustrato se refiere a la superficie de sustrato que puede estar sin revestir o revestida con una o más películas.

## II. Operación eventual de pulimentación:

Se ha determinado que la durabilidad de la repelencia al agua de la película repelente al agua es prolongada mediante el método de la presente invención, independientemente de si la superficie del sustrato es pulida antes de la activación ácida. Aunque no es necesaria, la etapa de pulimentación antes de la activación ácida es recomendable.

La etapa de pulimentación proporciona dos beneficios. El primero es que endurece la superficie del sustrato. El segundo es que elimina parcialmente los residuos contaminantes de la superficie de sustrato. Los datos de Microscopía de Fuerza Atómica han mostrado que la pulimentación de sustratos de vidrio ha aumentado la dureza media de la superficie del vidrio desde aproximadamente 0,5 nanómetros hasta aproximadamente 4 nanómetros (medido sobre un área de 100 micras cuadradas). Arañazos en la superficie fina de hasta 10 nanómetros de profundidad en el sustrato de vidrio no han dado lugar a ninguna turbidez mensurable. Esto proporciona más área superficial de vidrio para la posterior reacción con composición repelente al agua. La descontaminación de la superficie del sustrato puede ser mostrada por el ángulo de contacto de una gota de agua sobre una superficie recién pulida; cuanto menor sea el ángulo de contacto, más limpia estará la superficie de

substrato. Como se observará por los datos siguientes, la pulimentación no mejora significativamente la durabilidad de la película repelente al agua. Sin embargo, la pulimentación es recomendada para producir una superficie más  
5 limpia sobre el substrato antes de la activación ácida.

Los compuestos pulidores que pueden ser usados en la práctica de la presente invención incluyen, aunque sin limitación, alúmina, ceria, óxido de hierro, granate, zirconia, sílice, carburo de silicio, óxido crómico,  
10 diamante u otro material duro con un tamaño de partícula suficientemente pequeño como para no dañar el substrato. Las mezclas de estos materiales son compuestos pulidores adecuados. Como compuestos pulidores preferidos se incluyen alúmina o ceria.

15 La operación de pulimentación es llevada a cabo limpiando el substrato con una almohadilla que contiene una suspensión del compuesto pulidor. La concentración preferida del compuesto pulidor en agua para formar una suspensión pulimentadora está en el rango de un 5 a un 30 por ciento  
20 en peso. Se pueden utilizar concentraciones inferiores y superiores, pero pueden ser necesarios más o menos suspensión o más o menos tiempo de contacto con el substrato para pulir apropiadamente el substrato. El procedimiento preferido de pulimentación incluye la limpieza del substrato  
25 con la suspensión pulimentadora hasta que la suspensión ya no es arrancada de ninguna parte de la superficie del substrato. Cuando la suspensión es arrancada de una parte de la superficie del substrato, lo hace típicamente debido a que las fuerzas de cohesión de la suspensión son mayores  
30 que la fuerza adhesiva de la suspensión al substrato. Las fuerzas adhesivas de la suspensión al substrato aumentan como resultado de la eliminación de impurezas superficiales

del sustrato. La operación de pulimentación elimina dichas impurezas, haciendo que la fuerza adhesiva de la suspensión al sustrato exceda a la fuerza cohesiva de la suspensión mediante lo cual la suspensión ya no es arrancada de ninguna parte del sustrato. La operación de pulimentación puede ser llevada a cabo a mano o empleando un equipo motorizado, tal como una chorreadora de arena orbital con una almohadilla no abrasiva que se humedece con la suspensión pulidora.

### 10 III. La composición repelente al agua:

La composición repelente al agua que puede ser utilizada en la práctica de la presente invención incluye preferiblemente un perfluoroalquilalquilsilano según se describe en las solicitudes relacionadas de referencia cruzada y en las Patentes EE.UU. N° 4.997.684, N° 5.328.768 y N° 5.523.162, cada una de las cuales es aquí incorporada a modo de referencia. Los perfluoroalquilalquilsilanos preferidos en la práctica de la invención tienen la fórmula general  $R_m R'_n SiX_{4-m-n}$ , donde R es un radical perfluoroalquilalquilo; m es 1, 2 ó 3; n es 0, 1 ó 2, y m+n es menor de 4; R' es un radical vinilo o alquilo, preferiblemente metilo, etilo, vinilo o propilo, y X es preferiblemente un radical tal como halógeno, aciloxi y/o alcoxi. Los restos perfluoroalquilo preferidos en los radicales perfluoroalquilalquilo varían entre  $CF_3$  y  $C_{30}F_{61}$ , preferiblemente  $C_6F_{13}$  a  $C_{18}F_{37}$  y, más preferiblemente,  $C_8F_{17}$  a  $C_{12}F_{25}$ ; el segundo resto alquilo del perfluoroalquilalquilo es preferiblemente un etilo substituido. R' es más preferiblemente metilo o etilo. Como radicales preferidos para X se incluyen radicales cloro, bromo, yodo, metoxi, etoxi y acetoxi hidrolizables.

Los perfluoroalquilalquilsilanos preferidos



según la presente invención incluyen perfluoroalquiletil-triclorosilano, perfluoroalquiletiltrimetoxisilano, perfluoroalquiletiltriacetoxisilano, perfluoroalquiletildicloro(metil)silano y perfluoroalquiletildietoxi(metil)silano.

III.A. La capa cebadora o cebador integral:

La película repelente al agua que puede ser usada en la práctica de la presente invención puede incluir una capa cebadora discreta interpuesta entre el sustrato y la película repelente al agua, según se describe en una o más de las solicitudes relacionadas de referencia cruzada y en la Patente EE.UU. N° 5.328.768 y en la Patente EE.UU. N° 5.523.162. Cuando se selecciona una capa cebadora discreta, la capa cebadora es primeramente aplicada sobre el sustrato preparado según la invención por métodos de aplicación entre los que se incluyen la deposición pirolítica, la pulverización de magnetrones o las reacciones de condensación sol-gel. La composición repelente al agua es entonces aplicada sobre la capa cebadora. La primera capa, no limitante de la invención, puede incluir una capa cebadora de sílice.

Alternativamente, la película repelente al agua que puede ser usada en la práctica de la presente invención puede incluir un cebador integral que se incluye en la composición repelente al agua, también según se describe en una o más de las solicitudes relacionadas de referencia cruzada y en la Patente EE.UU. N° 5.523.161. El cebador integral, no limitante de la invención, puede ser un silano o siloxano hidrolizable capaz de condensación hidrolítica para formar gel de sílice, que funciona como cebador integral.

Los silanos adecuados capaces de hidrólisis a

gel de sílice tienen la fórmula general  $\text{SiX}_4$ , donde X es un radical hidrolizable generalmente seleccionado entre el grupo de halógenos y radicales alcoxi y aciloxi. Los silanos preferidos son aquéllos en los que X es preferiblemente cloro, bromo, yodo, metoxi, etoxi y acetoxi. Los silanos hidrolizables preferidos incluyen tetraclorosilano, tetrametoxisilano y tetraacetoxisilano.

Los siloxanos adecuados tiene la fórmula general  $\text{Si}_y\text{O}_z\text{X}_{4y-2z}$ , donde X es seleccionado entre el grupo de halógeno y radicales alcoxi y aciloxi, y es dos o más y z es uno o más y  $4y-2z$  es mayor de cero. Como siloxanos hidrolizables preferidos se incluyen hexaclorodisiloxano, octaclorotrisiloxano y clorosiloxanos oligoméricos superiores.

Cuando se selecciona la capa cebadora integral, la composición repelente al agua es aplicada al sustrato preparado según la invención preferiblemente como solución en un solvente aprótico, preferiblemente un alcano o mezcla de alcanos, o un solvente fluorado. Dichas soluciones pueden ser aplicadas al sustrato por cualquier técnica convencional, tal como inmersión, flujo, frotado o pulverización, sin la etapa adicional de aplicación de una capa cebadora aparte.

#### IIIB. El compuesto olefínico fluorado:

La composición repelente al agua que puede ser utilizada en la práctica de la presente invención puede también incluir eventualmente un compuesto olefínico fluorado, también según se describe en las solicitudes relacionadas de referencia cruzada y en las Patentes EE.UU. N° 4.997.684, N° 5.328.768 y 5.523.162, para obtener lubricidad y promover la repelencia a la suciedad de la

superficie repelente al agua. Un compuesto olefinico preferido es seleccionado entre el grupo representado por la fórmula general  $C_mF_{2m+1}CH=CH_2$ , donde m es de 1 a 30, preferiblemente de 1 a 16, más preferiblemente de 4 a 10.

5 IV. La activación ácida de la presente invención:

Las soluciones ácidas utilizadas en la práctica de la presente invención son seleccionadas por su capacidad para aumentar la durabilidad de la repelencia al agua del substrato sin dañar el substrato. Aunque no son limitantes de la invención, las soluciones ácidas que son preferiblemente utilizadas en la práctica de la invención incluyen soluciones de ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácidos orgánicos. Cuando se seleccionan soluciones de ácidos orgánicos, se prefieren las soluciones de ácidos orgánicos fuertes, que incluyen soluciones de ácido que tienen un pH de menos de aproximadamente 5 y, más preferiblemente, de menos de aproximadamente 3. Otros ácidos que pueden ser empleados en la práctica de la invención incluyen ácido fosfórico, ácido bromhídrico, ácido nítrico, ácido acético, 15 ácido trifluoroacético y/o ácido cítrico.

Cuando el ácido es ácido clorhídrico, se puede usar una solución ácida de ácido clorhídrico disuelto en agua desionizada, donde la concentración de ácido está en el rango de 0,5-30% en peso de ácido clorhídrico, en un resto de agua desionizada; es aceptable un 0,5-20% en peso y se prefiere un 0,5-10% en peso. Cuando el ácido es ácido sulfúrico, se puede usar una solución ácida de ácido sulfúrico disuelto en agua desionizada, donde la concentración de ácido está en el rango de 0,5-30% en peso de ácido sulfúrico disuelto en el resto de agua desionizada; es 25 aceptable un 0,5-20% en peso y se prefiere un 0,5-10% en peso. Cuando el ácido es ácido tartárico, se puede usar una

solución ácida de ácido tartárico disuelto en agua desionizada, donde la concentración de ácido está en el rango de un 1-40% en peso de ácido tartárico, disuelto en el resto de agua desionizada y se prefiere un 2-20% en peso. Como  
5 puede apreciarse, son aceptables concentraciones de ácido inferiores y superiores; sin embargo, la utilización de dichas concentraciones puede requerir en correspondencia más o menos tiempo de activación sobre el sustrato para mejorar la durabilidad de la película repelente al agua.

10 La activación ácida del sustrato es llevada a cabo aplicando la solución ácida al sustrato por cualquier técnica convencional tal como inmersión, flujo, pulverización y, preferiblemente, frotado. Aunque no se necesita un número fijo de pasadas, se ha visto que el frotar sobre el  
15 sustrato aproximadamente seis veces proporciona resultados aceptables. El frotado es comúnmente realizado aplicando una presión manual moderada a una almohadilla absorbente resistente a ácidos que contiene la solución ácida, tal como una almohadilla de algodón.

20 Cuando la solución ácida es volátil y se evapora del sustrato sin dejar residuo, el ácido es aplicado al sustrato y se le deja evaporar, tras de lo cual se aplica la composición repelente al agua sobre el sustrato. Las soluciones ácidas volátiles son definidas  
25 aquí como aquéllas que son capaces de volatilizarse en condiciones ambientales en un período breve de tiempo (es decir, en aproximadamente 10 minutos o menos) tras la aplicación al sustrato. Como ejemplos de soluciones ácidas volátiles que pueden ser usadas en la práctica de la  
30 presente invención se incluyen soluciones de ácido clorhídrico, bromhídrico, acético, nítrico y trifluoroacético.

Cuando la solución ácida es no volátil, o es

volátil pero deja detrás un residuo tras la evaporación, el sustrato debe ser lavado después de la etapa de activación ácida para eliminar la solución ácida o su residuo. Después de lavar, el sustrato es secado y la composición repelente al agua es aplicada sobre el sustrato. Las soluciones ácidas no volátiles son definidas aquí como aquellas que no son capaces de volatilizarse en condiciones ambientales en un período breve de tiempo (es decir, en aproximadamente 10 minutos o menos) después de la aplicación al sustrato. Como ejemplos de ácidos no volátiles se incluyen ácidos sulfúrico, tartárico, cítrico y fosfórico. Las soluciones de lavado pueden incluir agua o alcohol, siendo preferida el agua.

Se piensa que, durante la etapa de activación ácida, la solución ácida aumenta la durabilidad de la superficie repelente al agua eliminando los materiales contaminantes de la superficie del sustrato y aumentando el número de sitios de unión sobre la superficie del sustrato disponibles para la reacción con la composición repelente al agua.

V. Ensayo de durabilidad de la película repelente al agua:

La durabilidad de la película repelente al agua aplicada según la presente invención es medida en términos de la capacidad de la superficie de la película para mantener un ángulo de contacto a lo largo del tiempo en condiciones atmosféricas aceleradas. Cuanto mayor es el grado del ángulo de contacto que puede ser mantenido por la muestra estudiada a lo largo del tiempo o el número de ciclos de frotado, más duradera es la película y más repele el agua la superficie.

Los ángulos de contacto aquí mencionados son medidos por el método de la gota sésil usando un indicador

de burbuja cautiva modificado fabricado por Lord Manufacturing, Inc., equipado con óptica goniométrica de Gaertner Scientific. La superficie que ha de ser medida es colocada en una posición horizontal, mirando hacia arriba, en frente de una fuente de luz. Se pone una gota sésil de agua sobre la parte superior de la superficie en frente de la fuente de luz, de tal manera que el perfil de la gota sésil puede ser visualizado y el ángulo de contacto puede ser medido en grados a través del telescopio del goniómetro equipado con graduación protractora circular.

Se obtienen condiciones atmosféricas simuladas de la película repelente al agua a través de cámaras atmosféricas que incluyen la Cabina de Condensación Cleveland (CCC) y el Medidor QUV (productos de The Q-Panel Company, Cleveland, OH). La cámara CCC se hizo funcionar a una temperatura de vapor de 140°F (60°C) en un ambiente interior que dio lugar a una condensación constante de agua sobre la superficie de ensayo. El Medidor QUV se hizo funcionar con ciclos de 8 horas de UV (lámparas B313) a una temperatura de panel negro de 65-70°C y 4 horas de humedad de condensación a 50°C de temperatura atmosférica.

La resistencia a la abrasión de la película repelente al agua fue medida por la Prueba de Abrasión de Taber utilizando el raspador de Taber fabricado por Teledyne Taber de North Tonawanda, NY. La prueba de Abrasión de Taber consiste en rotar un substrato que ha de ser estudiado en una orientación horizontal, mientras que un par de ruedas de abrasión rotan sobre la superficie. Una revolución del substrato es igual a un ciclo. El peso por rueda puede variar para aumentar o disminuir la velocidad de abrasión y, para la prueba de la presente invención, se aplicaron 500 gramos de peso por rueda. Después de la

abrasión, se midió la repelencia de agua en la pista de abrasión con el método de la gota de agua sésil previamente descrito.

La resistencia a la abrasión de la película repelente al agua fue medida por medio de la Prueba de la Abrasión por Rastra Húmeda. En esta prueba, se ciclan dos cuchillas frotadoras a través de la superficie de la película repelente al agua, mientras se aplica agua o una suspensión abrasiva en frente de las cuchillas frotadoras. Se raspa un área limpiada de aproximadamente 1,5 pulgadas (3,8 cm) por 7,5 pulgadas (19,05 cm) por cada frotado durante esta prueba, con el resultado de que dos de tales áreas son típicamente raspadas sobre el sustrato en orientación la una al lado de la otra. Las cuchillas son típicamente cicladas durante 5000 ciclos, que dan lugar a 20.000 golpes de frotador a través de cada área raspada. Después de la abrasión, la repelencia al agua de la película repelente al agua es medida por el método de la gota de agua sésil.

La presente invención será mejor comprendida gracias a las descripciones de los ejemplos específicos que siguen. En los siguientes ejemplos, se cortaron cupones de vidrio a partir de una pieza de vidrio cortada de una cinta de vidrio de flotación formada en un baño fundido de estaño. Todos los procedimientos de pulimentación, activación y revestimiento descritos en los siguientes ejemplos fueron llevados a cabo en el lado de estaño de los cupones.

#### EJEMPLO 1

El Ejemplo 1 muestra una comparación entre la durabilidad de una película repelente al agua formada sobre un grupo de cupones de vidrio que fueron activados por medio de una solución ácida de ácido clorhídrico según la

invención, en adelante "activados con ácido", y la durabilidad de una película repelente al agua formada sobre un grupo diferente de cupones de vidrio que no fueron activados por medio de una solución ácida de la invención. Los dos grupos de cupones de vidrio fueron subdivididos cada uno en cuatro subgrupos. Cada subgrupo activado con ácido fue emparejado con un subgrupo no activado con ácido y los cuatro pares de subgrupos de cupones fueron entonces sometidos a alguno de los métodos de ensayo CCC, QUV, Abrasión por Rastra Húmeda o Abrasión de Taber. Más concretamente, se sometieron dieciséis cupones de vidrio de vidrio de flotación no revestido transparente que medían 2 x 6 x 0,182 pulgadas (5,08 x 15,24 x 0,462 cm) para el ensayo CCC, 3 x 4 x 0,182 pulgadas (7,62 x 10,16 x 0,462 cm) para el ensayo QUV, 4 x 16 x 0,090 pulgadas (10,16 x 40,64 x 0,23 cm) para el ensayo de Abrasión por Rastra Húmeda y 4 x 4 x 0,090 pulgadas (10,16 x 10,16 x 0,23 cm) para el ensayo de Abrasión de Taber a un tratamiento térmico que simula los ciclos de calentamiento utilizados en los procedimientos de doblado. Este tratamiento térmico consistía en someter los cupones de vidrio durante aproximadamente 15 minutos a una temperatura de 525 a 560°C en un horno eléctrico. Después del tratamiento térmico, se dejó que los cupones de vidrio se enfriaran lentamente en aire hasta las condiciones ambientales.

Después del enfriamiento, los 16 cupones de vidrio fueron pulidos a mano con una suspensión de óxido de cerio para eliminar las impurezas superficiales. Se formó la suspensión de óxido de cerio mezclando un polvo pulimentador comercial de óxido de cerio con agua a una concentración de más o menos un 20% en peso de óxido de cerio, siendo el resto agua. Los polvos de pulimentación comercia-



les de óxido de cerio incluyen Rhodite 19A (tamaño medio de partícula de 3,2 micras) y Rhodox 76 (tamaño medio de partícula de 3,1 micras), ambos citados como con una pureza de un 50% de óxido de cerio y un 90% de óxido de tierras raras, y son suministrados por Universal Photonics, Inc. de Hicksville, NY. La suspensión de óxido de cerio fue aplicada a los cupones de vidrio con una almohadilla. Se continuó puliendo hasta que la suspensión ya no es arrancada de ninguna porción del cupón de vidrio. Después de pulir, los 16 cupones de vidrio fueron limpiados con agua desionizada para eliminar cualquier residuo de la almohadilla pulidora o el barniz y secados con una toalla de papel.

Los 16 cupones fueron divididos en dos grupos, denominados, con fines de exposición, como Grupo A, que incluía ocho cupones de vidrio, y Grupo B, que incluía ocho cupones.

Los cupones de vidrio del Grupo A fueron sometidos a una activación ácida con una solución de ácido clorhídrico 1 Normal (aproximadamente un 3,7% en peso). La solución ácida fue aplicada a mano usando una almohadilla absorbente durante 60 segundos. Los cupones de vidrio del Grupo B no fueron sometidos a activación ácida.

Los cupones de vidrio de los Grupos A y B fueron entonces tratados dos veces con una solución de tetracloruro de silicio al 0,8% en peso en Fluorinert<sup>(R)</sup> FC-77 (en adelante, "FC-77"), un producto solvente de perfluorocarbono/perfluoroéster de 3M Corporation de St. Paul, MN. La solución de tetracloruro de silicio fue aplicada a los cupones de vidrio con una almohadilla absorbente para formar una capa cebadora de sílice sobre los cupones de vidrio de los Grupos A y B.

Los cupones de los Grupos A y B fueron entonces

5 tratados una vez con una solución de: 1) un 2,5% en peso de perfluoroalquiletiltriclorosilano (los restos perfluoroalquilo constituían primariamente  $C_6F_{13}$  a  $C_{18}F_{37}$ ) y 2) un 2,5% en peso de perfluoroalquiletileno (los restos perfluoroalquilo constituían primariamente  $C_6F_{13}$  a  $C_{18}F_{37}$ ) en FC-77 para depositar una composición repelente al agua de perfluoroalquilalquilo sobre los cupones de vidrio. Los cupones de los Grupos A y b fueron calentados a 150°F (65,5°C) durante aproximadamente 10 horas para curar el revestimiento y producir una película repelente al agua sobre los cupones de vidrio. El exceso de silanos fue eliminado de las superficies del vidrio por lavado con solventes. El lavado con solventes fue realizado con PF-5060 (un producto perfluorohexano de 3M Corporation). Los cupones fueron lavados con el solvente frotando con una toalla de papel hasta estar visiblemente limpios.

10 Los cupones de vidrio del Grupo A fueron entonces divididos de nuevo en cuatro subgrupos o grupos, identificados, con fines de exposición, como Grupos A1 (2 cupones), A2 (2 cupones), A3 (2 cupones) y A4 (2 cupones). Los cupones de vidrio del Grupo B fueron divididos de forma similar en Grupos B1 (2 cupones), B2 (2 cupones), B3 (2 cupones) y B4 (2 cupones).

20 Los cupones de vidrio de los Grupos A1 y B1 fueron entonces sometidos a condiciones atmosféricas en la cabina atmosférica CCC según se ha descrito anteriormente. Un cupón del Grupo B1 se rompió durante la preparación de la muestra y fue rehecho antes del ensayo. Esto dio lugar a que este cupón (y sólo este cupón) recibió 16 horas menos de tiempo de exposición CCC que lo indicado en la tabla inferior para el resto de los cupones.

30 Los cupones de vidrio de los Grupos A2 y B2

fueron sometidos a condiciones atmosféricas en la cabina atmosférica QUV-B313 según se ha descrito anteriormente.

Los cupones de vidrio de los Grupos A3 y B3 fueron sometidos al Ensayo de Abrasión por Rastra Húmeda. En el presente ejemplo, los cuatro cupones de los Grupos A3 y B3 dieron lugar a la formación de ocho áreas raspadas independientes. Una de las áreas raspadas sobre cada uno de los cuatro cupones del Grupo A3 y del Grupo B3 fue raspado durante 200 ciclos con una suspensión de un 0,5% en peso de sílice precipitada en agua. Un cupón del Grupo A3 y un cupón del Grupo B3 fueron entonces seleccionados y el resto del área de abrasión de cada uno de estos cupones fue raspado durante 600 ciclos con la misma suspensión. El área de abrasión del cupón restante del Grupo A3 y el cupón restante del Grupo B3 no seleccionados previamente fue entonces sometida a un ensayo de 5000 ciclos usando agua desionizada en lugar de la suspensión.

Los cupones de vidrio de los Grupos A4 y B4 fueron sometidos al Ensayo de Abrasión de Taber.

Para todos los cupones de vidrio estudiados en los Grupos A1-A4 y B1-B4, la eficacia de repelencia al agua de la película repelente al agua fue determinada midiendo el ángulo de contacto de una gota sésil de agua colocada sobre la muestra, utilizando el indicador de burbuja cautiva modificado fabricado por Lord Manufacturing, Inc., según se ha descrito anteriormente. Los cupones de los Grupos A1-A4 y B1-B4 fueron estudiados por duplicado. Los ángulos de contacto de la gota sésil fueron medidos para ambos cupones de vidrio y se halló la media de los resultados. La media de los resultados es mostrada en las siguientes tablas:

Tabla 1 - CCC

Ángulo de contacto (°)

<u>Horas</u>	<u>Grupo B1 Sin ácido</u>	<u>Grupo A1 Con ácido</u>
0	121	125
350	107	118
658	90	113
991	78	111
1494	59	101
1996	59	73
2640		59

Tabla 2 - QUV-B313

Ángulo de contacto (°)

<u>Horas</u>	<u>Grupo B2 Sin ácido</u>	<u>Grupo A2 Con ácido</u>
0	123	123
352	116	115
659	111	110
994	106	108
1661	100	96
2324	94	94
2966	93	90

Tabla 3 - Rastra Húmeda

Ángulo de contacto (°)

<u>Ciclos</u>	<u>Grupo B3 Sin ácido</u>	<u>Grupo A3 Con ácido</u>
0	124	123
200	112	111
600	112	112
5000	42	97

Tabla 4 - Raspador de Taber

Ángulo de contacto (°)

<u>Ciclos</u>	<u>Grupo B4 Sin ácido</u>	<u>Grupo A4 Con ácido</u>
0	122	124
50	105	110
150	75	83

Como puede verse por la Tabla 1, en el ensayo

atmosférico CCC los cupones de vidrio del Grupo A1 activados con ácido mantenían un ángulo de contacto de 101 grados a 1494 horas, mientras que los cupones de vidrio del Grupo B1 mantenían sólo un ángulo de contacto de 59 grados, lo que muestra un perfeccionamiento muy substancial en la durabilidad y en la eficacia de la repelencia al agua de los cupones de vidrio activados con ácido sobre los cupones de vidrio no activados con ácido. Los cupones del Grupo B1 no fueron estudiados más allá de 1996 horas de duración de CCC. El procedimiento de ensayo común exige discontinuar el ensayo después de que el ángulo de contacto cae por debajo de 60° o se alcanzan las 3000 horas de ensayo. Este procedimiento fue seguido en general para los datos mostrados en todas las Tablas 1-7.

Como puede verse por la Tabla 3, en el Ensayo de Abrasión en Rastra Húmeda, a 5000 ciclos, los cupones de vidrio del Grupo A3 activado con ácido mantenían un ángulo de contacto de 97 grados, que excedía en mucho al ángulo de contacto de 42 grados de los cupones de vidrio no activados con ácido del Grupo B3, lo que de nuevo muestra un perfeccionamiento muy substancial en la durabilidad y en la eficacia de repelencia al agua de los cupones de vidrio activados con ácido sobre los cupones de vidrio no activados con ácido.

De forma similar, como puede verse por la Tabla 4, en el Ensayo de Abrasión de Taber, el ángulo de contacto después de 150 ciclos de los cupones de vidrio del Grupo A4 activados con ácido era de 83 grados, mientras que los cupones de vidrio del Grupo B4 no activado con ácido mantenían sólo un ángulo de contacto de 75 grados.

Las diferencias en los datos de QUV-B313 de la Tabla 2 no muestran el perfeccionamiento substancial

obtenido para las otras pruebas, pero se considera que las diferencias en los ángulos de contacto están dentro de las variaciones normales de medición y no se considera que indiquen menos durabilidad de la película repelente al agua dentro del contexto de ese método de ensayo en particular.

#### EJEMPLO 2

El Ejemplo 2 muestra una comparación entre la durabilidad de una película repelente al agua formada sobre un primer grupo de cupones de vidrio que no fueron activados con ácido, un segundo grupo de cupones de vidrio activados con ácido con una solución de ácido clorhídrico, un tercer grupo de cupones de vidrio activados con ácido con una solución de ácido sulfúrico y un tercer grupo de cupones de vidrio activados con ácido con una solución de ácido tartárico. Los cuatro grupos de cupones de vidrio fueron estudiados utilizando la Cámara Atmosférica CCC según se ha descrito anteriormente.

Se sometieron doce cupones de vidrio de vidrio de flotación no revestido transparente de 0,182 pulgadas (0,462 cm) de grosor que media 2 pulgadas (5,08 cm) de ancho y 6 pulgadas (15,24 cm) de largo al mismo tratamiento térmico que el descrito en el Ejemplo 1.

Los cupones de vidrio fueron pulidos utilizando una chorreadora de arena orbital con una almohadilla de fieltro de poliéster con una suspensión de óxido de aluminio para eliminar las impurezas. Se formó la suspensión de óxido de aluminio mezclando Microgrit<sup>(R)</sup> WCAIT (Microgrit es una marca registrada de la Micro Abrasives Corp., Westfield, MA) con agua en una concentración de aproximadamente un 20%. El compuesto pulidor fue aplicado a los cupones de vidrio usando la almohadilla de fieltro y una chorreadora de arena orbital hasta que la suspensión ya

no era arrancada de ninguna porción del cupón de vidrio. Después de pulir, los cupones de vidrio fueron limpiados con agua desionizada y toallas de papel como en el Ejemplo 1.

5 Los 12 cupones fueron entonces divididos en cuatro grupos, denominados, con fines de exposición, como Grupos C, D, E y F, con tres cupones en cada grupo.

10 Los cupones del Grupo C no fueron activados con ácido. Los cupones de vidrio del Grupo D fueron activados con ácido con una solución de ácido clorhídrico 1 Normal (aproximadamente un 3,7% en peso). Los cupones de vidrio del Grupo E fueron activados con ácido con una solución de ácido sulfúrico 1 Normal (aproximadamente un 4,8% en peso).  
15 Los cupones de vidrio del Grupo F fueron activados con ácido con una solución de ácido tartárico al 10% en peso. Las soluciones ácidas fueron aplicadas a los cupones de vidrio enjugando con una almohadilla de algodón durante 15-30 minutos. Los cupones de vidrio de los Grupos D, E y F fueron entonces lavados con agua desionizada y toallas de  
20 papel.

Los cupones de vidrio de los Grupos C, D, E y F fueron entonces tratados cada uno dos veces con una solución de un 0,8% en peso de tetracloruro de silicio en FC-77 sobre una almohadilla absorbente para formar una capa  
25 cebadora de sílice sobre los cupones de vidrio.

Los cupones de vidrio de los Grupos C, D, E y F fueron entonces tratados tres veces cada uno con una solución de: 1) un 2,5% en peso de perfluoroalquiletiltriclorsilanos (los restos perfluoroalquilo constituían  
30 primariamente  $C_6F_{13}$  a  $C_{18}F_{37}$ ) y 2) un 2,5% en peso de perfluoroalquiletileno (los restos perfluoroalquilo constituían primariamente  $C_6F_{13}$  a  $C_{18}F_{37}$ ) en FC-77 para depositar



una composición repelente al agua de perfluoroalquilalquil-  
silano sobre los cupones de vidrio. Los cupones de vidrio  
de los Grupos C, D, E y F fueron entonces curados a 150°F  
(65,6°C) durante 8 horas para curar el revestimiento y  
5 producir una película repelente al agua sobre los cupones  
de vidrio. El exceso de silanos fue eliminado de los  
cupones de vidrio mediante lavado con solventes. El lavado  
con solventes fue llevado a cabo con PF-5060 y los cupones  
fueron lavados con el solvente enjugando con una toalla de  
10 papel hasta estar visiblemente limpios.

Los cupones de vidrio de los Grupos C, D, E y F  
fueron sometidos a condiciones atmosféricas en la cabina  
atmosférica CCC según se ha descrito anteriormente. La  
eficacia de repelencia al agua de la película repelente al  
15 agua fue determinada midiendo el ángulo de contacto de una  
gota sésil de agua según se ha descrito en el Ejemplo 1.  
Cada uno de los cupones de los Grupos C, D, E y F fueron  
preparados por triplicado y se halló la media de los  
ángulos de contacto de cada grupo. La media de los resulta-  
20 dos es mostrada en la tabla siguiente:

Tabla 5 - CCC

		Ángulo de contacto (°)			
		Grupo C	Grupo D	Grupo E	Grupo F
		Sin ácido	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Tartárico
25	0	114	118	119	120
	142	111	116	118	118
	312	87	119	120	120
	620	72	112	112	113
	946	62	94	77	93
30	1278	56	72	63	67
	1588	-	59	55	57

Tal como puede verse por la Tabla 5, a las 1278

horas el ángulo de contacto para los cupones de vidrio activados con ácido de los Grupos D, E y F permanecía mucho mayor, a 72, 63 y 67 grados, que el ángulo de contacto de los cupones del Grupo C no activados con ácido, que mantenían sólo un ángulo de contacto de 56 grados después de ser sometidos a las condiciones atmosféricas.

### EJEMPLO 3

El Ejemplo 3 muestra una comparación de la durabilidad de una película repelente al agua formada sobre un primer grupo de cupones de vidrio que no fueron activados con ácido con la durabilidad de una película repelente al agua formada sobre un segundo grupo de cupones de vidrio que fueron activados con ácido con una solución de ácido clorhídrico y un tercer grupo de cupones de vidrio activados con ácido con una solución de ácido tartárico. El sustrato de vidrio fue cambiado sobre los ejemplos anteriores, para mostrar que los superiores resultados de la presente invención pueden ser obtenidos sobre diversos sustratos de vidrio.

Se seleccionaron nueve cupones de vidrio que medían 0,119 pulgadas (0,30 cm) de grosor de un vidrio químicamente atemperado vendido por PPG Industries, Inc., de Pittsburgh, PA, vidrio HERCULITE<sup>(R)</sup> II que medía 2 pulgadas (5,08 cm) de ancho por 6 pulgadas (15,24 cm) de longitud. A diferencia de los Ejemplos 1 y 2 anteriores, no se aplicó ningún tratamiento térmico a los cupones de vidrio del Ejemplo 3 antes de la pulimentación.

Los cupones de vidrio fueron pulidos usando una chorreadora de arena orbital con una almohadilla de fieltro de poliéster y una suspensión de óxido de aluminio y limpiados con agua desionizada y una toalla de papel según se ha descrito en el Ejemplo 2.

Los cupones de vidrio fueron divididos en tres grupos, denominados, con fines de exposición, como Grupos G, H e I, con un contenido de 3 cupones por grupo. Los cupones de vidrio del Grupo G no fueron activados con ácido. Los cupones de vidrio del Grupo H fueron activados con ácido con una solución de ácido clorhídrico 1 Normal como se ha descrito en los ejemplos precedentes. Los cupones de vidrio del Grupo I fueron activados con ácido con una solución de ácido tartárico al 10% en peso, según se ha descrito en los ejemplos precedentes. Las soluciones ácidas de los Grupos H e I fueron enjugadas sobre los cupones durante 15-30 segundos. Los cupones de los Grupos H e I fueron entonces lavados con agua desionizada según se ha descrito en los ejemplos precedentes.

Los cupones de vidrio de los Grupos G, H e I fueron entonces tratados dos veces cada uno con una solución de tetracloruro de silicio al 0,8% en peso en FC-77, según se ha descrito en los ejemplos anteriores para formar una capa cebadora de sílice sobre los cupones de vidrio.

Los cupones de vidrio de los Grupos G, H e I fueron entonces tratados tres veces cada uno con una solución de: 1) 2,5% en peso de perfluoroalquiletiltriclorosilanos (los restos perfluoroalquilo constituían primariamente  $C_6F_{13}$  a  $C_{18}F_{37}$ ) y 2) un 2,5% en peso de perfluoroalquiletileno (los restos perfluoroalquilo constituían primariamente  $C_6F_{13}$  a  $C_{18}F_{37}$ ) en FC-77, según se ha descrito en los anteriores ejemplos, para depositar una composición repelente al agua sobre los substratos de vidrio. Los cupones de los Grupos G, H e I fueron curados a 150°F (65,5°C) durante 8 horas para curar el revestimiento y producir una película repelente al agua sobre los cupones

de vidrio y el exceso de silanos fue eliminado de las superficies del vidrio por lavado con solventes con PF-5060 según se ha descrito en los ejemplos anteriores.

5 Los cupones de los Grupos G, H e I fueron sometidos a condiciones atmosféricas en la cabina atmosférica CCC según se ha descrito en los ejemplos anteriores.

10 La eficacia de repelencia al agua de la película repelente al agua de los cupones de vidrio de los Grupos G, H e I fue determinada midiendo el ángulo de contacto de una gota sésil de agua según se ha descrito en los ejemplos anteriores. Mientras que los cupones de vidrio de los Grupos G, H e I fueron preparados por triplicado, un cupón tratado con HCl del Grupo H se rompió antes de ser  
15 sometido a las condiciones atmosféricas. Así, los valores dados para los cupones de vidrio tratados con HCl son las medias de muestras por duplicado, no por triplicado. Los valores dados para los Grupos G e I son las medias de valores por triplicado. La media de los resultados es mostrada en la tabla siguiente:

Tabla 6 - CCC

Ángulo de contacto (°)

<u>Horas</u>	<u>Grupo G</u> <u>Sin ácido</u>	<u>Grupo H</u> <u>HCl</u>	<u>Grupo I</u> <u>Tartárico</u>
0	113	116	116
185	109	116	109
332	97	116	97
658	78	107	97
985	72	102	86
1317	65	100	86
1646	63	96	80
1976	71	94	84
2310	54	89	77
2645	-	76	65
2866	-	72	57
3194	-	53	-

5 Como puede verse por la Tabla 6, a las 2310  
 horas de condiciones atmosféricas, los cupones no activados  
 con ácido del Grupo G mantenían sólo un ángulo de contacto  
 de 54 grados, mientras que los cupones activados con ácido  
 de los Grupos H e I mantenían ángulos de contacto de 89 y  
 77 grados, respectivamente, mostrando una repelencia al  
 10 agua considerablemente superior después de ser sometidos a  
 las condiciones atmosféricas.

EJEMPLO 4

15 El Ejemplo 4 muestra una comparación de la  
 durabilidad de una película repelente al agua formada sobre  
 un primer grupo de cupones de vidrio que no fueron activa-  
 dos con ácido con un segundo grupo de cupones de vidrio que  
 fueron activados con una solución de ácido clorhídrico. En

este ejemplo, la composición repelente al agua incluía un cebador integral. Los subgrupos fueron seleccionados para obtener una comparación de cupones de vidrio pulidos frente a no pulidos. Ninguno de los cupones de vidrio del Ejemplo 4 incluía un tratamiento térmico antes o después de revestir el cupón de vidrio con la composición repelente al agua.

Doce cupones de vidrio de flotación no revestido transparente de 0,182 pulgadas (0,46 cm) de grosor que medían 2 pulgadas (5,08 cm) de anchura por 6 pulgadas (15,24 cm) de longitud fueron seleccionados.

Los doce cupones de vidrio fueron limpiados con agua desionizada y una toalla de papel. Los cupones de vidrio fueron divididos en cuatro grupos de tres cupones cada uno, aquí descritos como Grupos J, K, L y M.

Los cupones del Grupo J no fueron activados con ácido o pulidos.

Los cupones del Grupo K fueron activados con ácido con una solución de ácido clorhídrico 1 Normal según se describió en los ejemplos anteriores, pero no fueron sometidos a una operación de pulimentación. Los cupones de vidrio del Grupo K fueron entonces lavados con agua desionizada y secados según se ha descrito en los ejemplos anteriores.

Los cupones del Grupo L fueron pulidos como se ha descrito en los ejemplos previos con una suspensión de óxido de aluminio según se ha descrito en los ejemplos previos, pero no fueron activados con ácido.

Los cupones del grupo M fueron a la vez pulidos y activados con ácido. La pulimentación fue llevada a cabo del mismo modo que como se ha descrito con respecto a los cupones del Grupo L y se realizó la activación con ácido

del mismo modo que como se ha descrito con respecto a los cupones del Grupo K.

Los cupones de vidrio de los Grupos J, K, L y M fueron entonces tratados con una solución de: 1) un 0,5% en peso de perfluoroalquiletiltriclorsilano (los restos perfluoroalquilo constituían  $C_8F_{17}$ ) y 2) un 0,5% en peso de tetracloruro de silicio en Isopar<sup>(R)</sup> L, un solvente hidrocarbonado producido por Exxon Corporation de Houston, TX, para depositar una composición repelente al agua de perfluoroalquilalquilsilano que tenía una capa cebadora integral sobre los cupones.

Los cupones de vidrio de los Grupos J, K, L y M no fueron curados, pero fueron sometidos a condiciones atmosféricas en la cabina atmosférica CCC como se ha descrito en los ejemplos anteriores.

La repelencia al agua de la película repelente al agua fue medida por el ángulo de contacto de una gota sésil de agua como se ha descrito en los ejemplos anteriores. Los cupones de los Grupos J, K, L y M fueron preparados por triplicado y se halló la media de los ángulos de contacto de cada grupo. La media de los resultados aparece en la siguiente tabla:

Tabla 7 - CCC

Ángulo de contacto (°)

25

Horas	No pulido		Pulido	
	Grupo J <u>Sin</u> <u>ácido</u>	Grupo K <u>HCl</u>	Grupo L <u>Sin</u> <u>ácido</u>	Grupo M <u>HCl</u>
0	113	115	111	113
185	96	113	85	108
332	82	106	74	100

494	65	89	61	83
658	56	75	53	71
824	47	63	46	64
985	--	--	--	45

Como puede verse por la Tabla 7, después de 824 horas de condiciones atmosféricas, los cupones de los Grupos J y L, sin activación ácida, mantenían un ángulo de contacto de sólo 47 y 46 grados, respectivamente, mientras que los cupones activados con ácido de los Grupos K y M mantenían ángulos de contacto respectivos de 63 y 64 grados. Los resultados demuestran claramente que la superficie activada con ácido usada con una película repelente al agua que tiene cebador integral mejora la durabilidad de la repelencia al agua de la película. Una comparación de los cupones del Grupo K y del Grupo M demuestra que, a las 824 horas, la operación de pulimentación no afectaba significativamente al ángulo de contacto de los cupones del Grupo M.

Los ejemplos anteriores son ofrecidos para ilustrar la presente invención. Se prepararon y estudiaron ejemplos adicionales y el resultado anterior es un subgrupo representativo de todos los ejemplos preparados. Se pueden aplicar diversos perfluoroalquilalquilsilanos, silanos hidrolizables, solventes y concentraciones por cualquier técnica convencional y se pueden curar eventualmente a temperaturas adecuadas para tiempos adecuados para obtener superficies no humectables duraderas sobre una variedad de substratos.

Como puede apreciarse, la anterior descripción no limita la invención y se presentó para dar una apreciación de la invención. El alcance de la presente invención



queda definido por las reivindicaciones siguientes.

### REIVINDICACIONES

1. Un método para aumentar la durabilidad de una película repelente al agua formada sobre una superficie de un sustrato, consistente en las siguientes etapas:

5 poner en contacto la superficie del sustrato con una solución ácida seleccionada entre el grupo consistente en una solución de ácido clorhídrico, una solución de ácido sulfúrico y una solución de ácido tartárico;  
10 eliminar la solución ácida de la superficie del sustrato para obtener una superficie que esté libre de dicha solución ácida y de residuos de la solución ácida, y  
15 formar sobre la superficie que ha contactado con ácido del sustrato una película repelente de agua aplicando un compuesto repelente al agua sobre la superficie que ha contactado con el ácido de dicho sustrato, donde dicha  
20 solución de ácido clorhídrico tiene una concentración de aproximadamente un 0,5 a un 30% en peso de ácido clorhídrico en agua desionizada, dicha solución de ácido sulfúrico tiene una concentración de aproximadamente un 0,5 a un  
25 30% en peso de ácido sulfúrico en agua desionizada y dicha solución de ácido tartárico tiene una concentración de un 1 a un 40% en peso de ácido tartárico en agua desionizada.

2. Un método para aumentar la durabilidad de una película repelente al agua formada sobre una superficie de un sustrato, consistente en las siguientes etapas:  
30 poner en contacto la superficie del sustrato con una solución ácida;

eliminar la solución ácida de la superficie del sustrato para obtener una superficie que esté libre de dicha solución ácida y de residuos de dicha solución ácida, y

5 formar sobre la superficie que ha contactado con ácido del sustrato una película repelente, donde dicha etapa de formación consiste además en la etapa de aplicación de una composición repelente al agua consistente en un perfluoroalquilalquilsilano a la superficie que ha contactado con ácido del sustrato.

10 3. El método de la reivindicación 2, donde dicho perfluoroalquilalquilsilano es seleccionado entre los compuestos que tienen la fórmula general  $R_mR'_nSiX_{4-m-n}$ , donde  
15 R es un radical perfluoroalquilalquilo; m es 1, 2 ó 3; n es 0, 1 ó 2, y m+n es menos de 4; R' es seleccionado entre el grupo consistente en radicales vinilo y alquilo, y X es un radical seleccionado entre el grupo consistente en radicales halógeno, aciloxi y/o alcoxi.

20 4. El método de la reivindicación 3, donde R' es seleccionado entre el grupo consistente en radicales metilo, etilo, vinilo y propilo; X es seleccionado entre el grupo consistente en radicales cloro, bromo, yodo, metoxi, etoxi y acetoxi, y dicho radical perfluoroalquilalquilo  
25 consiste en un resto perfluoroalquilo de las fórmulas  $CF_3$  a  $C_{30}F_{61}$ .

5. Un método para aumentar la durabilidad de una película repelente al agua formada sobre una superficie de un sustrato, consistente en las siguientes etapas:

30 poner en contacto la superficie del sustrato con una solución ácida;  
eliminar la solución ácida de la superficie del

substrato para obtener una superficie que esté libre de dicha solución ácida y de residuos de dicha solución ácida, y formar sobre la superficie que ha contacto con ácido del substrato una película repelente al agua,

donde dicha etapa de formación consiste además en la etapa de aplicación de una composición repelente al agua a la superficie que ha contactado con ácido del substrato, consistiendo además dicha composición repelente al agua en un cebador, donde dicho cebador es integral con dicha composición repelente al agua.

6. El método de la reivindicación 5, donde dicha composición repelente al agua consiste en una mezcla de perfluoroalquilalquilsilano y un compuesto seleccionado entre el grupo consistente en silanos y siloxanos capaz de condensación hidrolítica para formar un gel de sílice que funciona como cebador integral.

7. Un método para aumentar la durabilidad de una película repelente al agua formada sobre una superficie de un substrato, consistente en las siguientes etapas:

poner en contacto la superficie del substrato con una solución ácida;

eliminar la solución ácida de la superficie del substrato para obtener una superficie que esté libre de dicha solución ácida y de residuos de dicha solución ácida;

aplicar una capa cebadora a la superficie que ha contactado con ácido de dicho substrato, formando sobre dicha capa cebadora una película repelente al agua.

8. El método de la reivindicación 7, donde

dicha capa cebadora consiste en sílice.

9. El método de la reivindicación 2, donde dicha composición repelente al agua consiste además en un compuesto olefinico fluorado.

5 10. El método de la reivindicación 9, donde dicho compuesto olefinico fluorado es seleccionado entre el grupo de compuestos que tienen la fórmula general  $C_mF_{2m+1}CH=CH_2$ , donde m es de 1 a 30.

10 11. Un método para aumentar la durabilidad de una película repelente al agua formada sobre una superficie de un substrato, consistente en la etapa de:

poner en contacto la superficie de un substrato con una solución ácida;

15 eliminar la solución ácida de la superficie del substrato para obtener una superficie que esté libre de dicha solución ácida, y

20 formar sobre la superficie que ha contactado con ácido del substrato una película repelente de agua, donde dicha superficie es seleccionada entre el grupo consistente en la superficie de vidrio, metales, plásticos, esmaltes y cerámica, y

25 dicha superficie incluye además un revestimiento de óxido inorgánico sobre dicha superficie, siendo seleccionado dicho revestimiento de óxido inorgánico entre el grupo consistente en óxido de antimonio-estaño, óxido de estaño impuro y óxidos de metales de transición.

30 12. El método de la reivindicación 2, donde el substrato es un primer substrato y la película repelente al agua es una primera película repelente al agua y se determina una mayor durabilidad de la primera película repelente al agua:

formando una segunda película repelente al agua sobre una superficie de un segundo sustrato, donde dicha segunda película repelente al agua y dicho segundo sustrato son similares a dicha primera película repelente al agua sobre dicho primer sustrato, donde la etapa de contacto y la etapa de eliminación no son practicadas sobre dicha superficie de dicho segundo sustrato;

película

sometiendo a cada una de dicha primera repelente al agua sobre dicho primer sustrato y dicha segunda película repelente al agua sobre dicho segundo sustrato a condiciones atmosféricas aceleradas durante un intervalo deseado en una cámara atmosférica, seleccionada entre el grupo consistente en una Cabina de Condensación Cleveland y un Medidor QUV, donde dicha cámara atmosférica de la Cabina de Condensación Cleveland se hace funcionar a una temperatura de vapor de 60°C durante dicho intervalo y dicho Medidor QUV se hace funcionar con ciclos de 8 horas de luz ultravioleta a una temperatura de aproximadamente 65-70°C y 4 horas de humedad de condensación a 50°C de temperatura atmosférica durante dicho intervalo;

eliminando dichos sustratos de dicha cámara atmosférica después de dicho intervalo deseado; colocando cada uno de dichos sustratos con cada una de dichas películas repelentes al agua en una orientación horizontal cara arriba; colocando una primera gota sésil de agua sobre

dicha primera película repelente al agua y  
midiendo un primer ángulo de contacto de dicha  
primera gota sésil con dicha primera película  
repelente al agua;

5                   colocando una segunda gota sésil de agua sobre  
dicha segunda película repelente al agua y  
midiendo un segundo ángulo de contacto de dicha  
segunda gota sésil con dicha segunda película  
repelente al agua;

10                  donde el primer ángulo de contacto es mayor que el segundo  
ángulo de contacto, lo que indica dicha mayor durabilidad  
de dicha primera película repelente al agua.

13. El método de la reivindicación 2, donde el  
substrato es un primer substrato y la película repelente al  
15                  agua es una primera película repelente al agua y se  
determina una mayor durabilidad de la primera película  
repelente al agua:

                  formando una segunda película repelente al agua  
sobre una superficie de un segundo substrato,  
20                  donde dicha segunda película repelente al agua  
y dicho segundo substrato son similares a dicha  
primera película repelente de agua sobre dicho  
primer substrato, donde la etapa de contacto y  
la etapa de eliminación no son practicadas  
25                  sobre dicha superficie de dicho segundo subs-  
trato;

                  raspando una porción de cada una de dicha  
primera película repelente al agua sobre dicho  
primer substrato y dicha segunda película  
30                  repelente de agua sobre dicho segundo substrato  
mediante un Medidor de Abrasión en Rastra  
Húmeda, donde dicho Medidor de Abrasión en

Rastra Húmeda se hace funcionar durante al menos 5000 ciclos; retirando dichos substratos de dicho Medidor de Abrasión en Rastra Húmeda;

5

colocando cada uno de dichos substratos con cada una de dichas películas repelentes de agua en una orientación horizontal cara arriba;

10

colocando una primera gota sésil de agua sobre dicha primera película repelente al agua sobre dicha porción raspada de dicha primera película repelente al agua y midiendo un primer ángulo de contacto de dicha primera gota sésil con dicha primera película repelente al agua;

15

colocando una segunda gota sésil de agua sobre dicha segunda película repelente al agua sobre dicha porción raspada de dicha segunda película repelente al agua y midiendo un segundo ángulo de contacto de dicha segunda gota sésil con dicha segunda película repelente al agua;

20

donde el primer ángulo de contacto es mayor que el segundo ángulo de contacto, lo que indica dicha mayor durabilidad de dicha primera película repelente al agua.

25

14. El método de la reivindicación 2, donde el substrato es un primer substrato y la película repelente al agua es una primera película repelente al agua y se determina una mayor durabilidad de la primera película repelente al agua:

30

formando una segunda película repelente al agua sobre una superficie de un segundo substrato, donde dicha segunda película repelente al agua y dicho segundo substrato son similares a dicha primera película repelente al agua sobre dicho



primer substrato, donde la etapa de contacto y la etapa de eliminación no son practicadas sobre dicha superficie de dicho segundo substrato;

5

raspando una porción de cada una de dicha primera película repelente al agua sobre dicho primer substrato y dicha segunda película repelente al agua sobre dicho segundo substrato en un Raspador de Taber, donde dicho Raspador de Taber incluye un par de ruedas de abrasión que tienen un peso por rueda de 500 gramos y donde dicho Raspador de Taber se hace funcionar durante al menos 150 ciclos;

10

eliminando dichos substratos de dicho Raspador de Taber;

15

colocando una primera gota sésil de agua sobre dicha primera película repelente al agua sobre dicha porción raspada de dicha primera película repelente al agua y midiendo un primer ángulo de contacto de dicha primera gota sésil con dicha primera película repelente de agua;

20

colocando una segunda gota sésil de agua sobre dicha segunda película repelente al agua sobre dicha porción raspada de dicha segunda película repelente al agua y midiendo un segundo ángulo de contacto de dicha segunda gota sésil con dicha segunda película repelente al agua;

25

donde el primer ángulo de contacto es mayor que el segundo ángulo de contacto, lo que indica la mayor durabilidad de dicha primera película repelente al agua.

30

15. El método de la reivindicación 2, donde dicha solución ácida es seleccionada entre el grupo

consistente en soluciones de ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido tartárico, ácido fosfórico, ácido bromhídrico, ácido nítrico, ácido acético, ácido trifluoroacético y ácido cítrico.

5                   16. El método de la reivindicación 2, donde dicha composición repelente al agua contiene además un cebador, donde dicho cebador es integral con dicha composición repelente al agua.

10                   17. El método de la reivindicación 16, donde dicha composición repelente al agua consiste en una mezcla de perfluoroalquilalquilsilano y un compuesto seleccionado entre el grupo consistente en silanos y siloxanos, capaces de condensación hidrolítica, para formar un gel de sílice que funciona como cebador integral.

15                   18. El método de la reivindicación 2, que además consiste en la etapa de aplicación de una capa cebadora a la superficie que ha contactado con ácido de dicho substrato antes de formar dicha película repelente al agua sobre dicho substrato.

20                   19. El método de la reivindicación 18, donde dicha capa cebadora consiste en sílice.

25                   20. El método de la reivindicación 9, donde dicha composición repelente al agua consiste además en un cebador, donde dicho cebador es integral con dicha composición repelente al agua.

30                   21. El método de la reivindicación 17, donde dicha composición repelente al agua consiste en una mezcla de perfluoroalquilalquilsilano y un compuesto seleccionado entre el grupo consistente en silanos y siloxanos capaces de condensación hidrolítica, para formar un gel de sílice que funciona como cebador integral.

22. El método de la reivindicación 9, que

además consiste en la etapa de aplicación de una capa cebadora a la superficie que ha contactado con ácido de dicho sustrato antes de la formación de dicha película repelente al agua sobre dicho sustrato.

5           23. El método de la reivindicación 22, donde dicha capa cebadora consiste en sílice.

10           24. El método de la reivindicación 2, donde dicha superficie es seleccionada entre el grupo consistente en la superficie de vidrio, metales, plásticos, esmaltes y cerámica y dicha superficie incluye también un revestimiento de óxido inorgánico sobre dicha superficie, siendo seleccionado dicho revestimiento de óxido inorgánico entre el grupo consistente en óxido de antimonio-estaño, óxido de estaño impuro y óxidos de metales de transición.

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

El objetivo de la presente invención es proporcionar un artículo de fabricación que incluye un sustrato que tiene una película repelente al agua sobre el mismo de mejor durabilidad y proporcionar un método para formar dicha película repelente al agua sobre un sustrato. El artículo de fabricación es construido activando el sustrato con una solución ácida y aplicando después una composición repelente al agua sobre el sustrato, que formará la película repelente al agua. El efecto notable de la activación ácida es aumentar de forma substancial la durabilidad de la repelencia al agua de la película. La solución ácida preferiblemente incluye ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o un ácido orgánico. Los sustratos pueden incluir, aunque sin limitación, vidrio, metal, plástico, esmaltes y cerámica. La composición repelente al agua incluye preferiblemente un perfluoroalquilalquilsilano.